

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



PATENTSCHRIFT 1112940

DBP 1112940

KL. 80b 1/03

INTERNAT. KL. C 04b

ANMELDETAG: 28. DEZEMBER 1957

BEKANNTMACHUNG  
DER ANMELDUNG  
UND AUSGABE DER  
AUSLEGESCHRIFT: 17. AUGUST 1961

AUSGABE DER  
PATENTSCHRIFT: 1. MÄRZ 1962

STIMMT ÜBEREIN  
MIT AUSLEGESCHRIFT

1112940 (N 14499 VIb/80b)

1

Bekanntlich werden Zemente dadurch aus wäßrigen Lösungen von Alkalimetallsilicaten hergestellt, daß man diesen Salzen z. B. Metalle von Aluminium, Zink, Cadmium, Eisen, mit Ausnahme der Alkalimetalle, zusetzt. Wird eine konzentrierte wäßrige Lösung verwendet, so wird die Masse fast augenblicklich zu einem harten, zusammenhaftenden Zement. Wird hingegen eine verdünnte wäßrige Silicatlösung verwendet, so erhält man eine nicht beständige Lösung, die zu einem festen Gel wird; jedoch ist dieses Gel nicht so hart wie der Zement.

Es ist auch bekannt, daß durch eine Teilneutralisation des Alkalis einer wäßrigen Lösung eines Alkalimetallsilicates mittels einer Säure oder eines anderen Neutralisierungs- oder Ausflockungsmittels Kieselerde entweder in Form eines flockigen Ausfallproduktes oder als Kieselerdegel ausgefällt wird. In beiden Fällen kann die auf diese Weise freigesetzte Kieselerde, wenn man sie in dem Medium, in dem sie sich bildet, beläßt, eine feste Masse bilden. Jedoch besitzt diese feste Masse keine Kohäsion und kann nicht als ein Zement angesehen werden. Dies ist bei Verwendung der meisten bisher dafür vorgeschlagenen Neutralisierungs- oder Ausflockungsmittel, wie Säuren, Salze, Formaldehyd und Phenol, zu beobachten.

Wie nun gefunden wurde, kann man, von einer wäßrigen Lösung eines Alkalimetallsilicates ausgehend, diese mit Glyoxal umsetzen und so ein stark zusammenkleisterndes Gel herstellen, das in dem Medium, in dem es entsteht, spontan eine harte, wasserunlösliche Masse von hoher mechanischer Festigkeit bildet. Auf diese Weise kann eine harte, siliciumhaltige Masse mit den Eigenschaften eines Zementes hergestellt werden, ohne daß zur Umsetzung das Oxyd eines Metalls, mit Ausnahme eines Alkalimetalls, zu Hilfe genommen wird.

Diese Beobachtung war deshalb völlig unerwartet, weil mit den üblicherweise verwendeten Monoaldehyden kein ähnliches Ergebnis erzielt wird. Mit Glyoxal, einem industriellen Produkt, wird also eine besondere Wirkung erreicht, die zu sehr bedeutenden technischen Fortschritten führt.

In Ausführung der Erfindung wird einer wäßrigen Lösung eines Alkalisilicates, z. B. einer Natriumsilicatlösung einer Konzentration von 36° Bé, Glyoxal in einer Menge zugesetzt, die vorzugsweise 5 bis 20 g einer 30%igen, neutralen, wäßrigen Glyoxallösung je 100 g Natriumsilicatlösung von einer Konzentration von 36° Bé entspricht. Es entsteht eine homogene Lösung, die nach ein paar Minuten bis zu einer Stunde ein Gel ergibt, das immer härter wird und

Verfahren zur Herstellung  
siliciumhaltiger, sich in ein erhärtbares Gel  
umwandelnder Hydrosole

Patentiert für:

Fa. Nobel-Bozel, Paris

Beanspruchte Priorität:

Frankreich vom 28. Dezember 1956, 28. Mai  
und 21. Juni 1957

Louis Gandon, René Léon Lehmann, Paris,  
Henri Georges Louis Marcheguet, Seine Maritime,  
und Francis Paul Marie Tarbouriech, Paris  
(Frankreich),  
sind als Erfinder genannt worden

2

schließlich nach 1 bis 2 Tagen zu einem in Wasser völlig unlöslichen Zement reift. Daher können bei Ausführung der Erfindung ohne vorheriges Verdünnen im Handel erhältliche wäßrige Lösungen von Alkalimetallsilicaten — in denen das Verhältnis der Anzahl der  $\text{SiO}_2$ -Moleküle zur Anzahl der  $\text{Na}_2\text{O}$ -Moleküle 3 bis 4 beträgt — z. B. Lösungen mit einer Konzentration von 35 bis 50° Bé sowie industrielle, neutrale, wäßrige Lösungen, die nicht weniger als 30 Gewichtsprozent Glyoxal oder sogar pulveriges Polyglyoxal enthalten, verwendet werden. Es wurde festgestellt, daß sich Glyoxal augenblicklich und gründlich mit wäßrigen Lösungen, sogar mit hochkonzentrierten Lösungen von Alkalimetallsilicaten mischt, ohne daß dabei irgendeine Fällung entsteht. Erst später bildet sich allmählich ein immer härter werdendes Gel. Es wird angenommen, daß sich das Glyoxal nach einiger Zeit mit dem Alkalimetall des Silicates umsetzt und sich ein siliciumhaltiges Gel in einem sehr konzentrierten Medium bildet. Es wurde weiter gefunden, daß dieser in Wasser unlösliche Zement ebenso leicht hergestellt werden kann, wenn weitere Zusätze, wie die, welche bei Überzügen einverleibt werden, z. B.

Kalk, Kaolin, Stärkearten u. dgl., zu dem Umsetzungsmedium gemacht werden.

Wird eine im Handel erhältliche Lösung eines Alkalimetallsilicates einer Konzentration von 36° Bé verwendet, so schreitet die Umsetzung auch dann noch in zufriedenstellendem Maße fort, wenn eine weitere Menge Wasser, z. B. von 10 Gewichtsprozent, hinzugefügt wird.

Für praktische Zwecke sollte die Konzentration der Alkalimetallsilicatlösung, mit der Glyoxal umgesetzt wird, nicht niedriger sein als die einer Lösung von 36° Bé, die mit 100 Gewichtsprozent Wasser verdünnt wurde.

Die Menge des zuzusetzenden Glyoxals kann innerhalb eines weiten Bereiches schwanken. Atmosphärischer Druck ist für die Ausführung des Verfahrens durchaus geeignet. Vorzugsweise werden Temperaturen von 10 bis 30° C angewendet.

Bei entsprechender Regelung der Verdünnung, der Glyoxalmenge und gegebenenfalls der Temperatur ist es, auch wenn verschiedene Zusätze zugegen sind, möglich, die Erhärtungsgeschwindigkeit (Gelbildung und anschließende Entstehung eines Zementes) mit sehr großer Genauigkeit, z. B. durch einige Vorversuche, zu kontrollieren.

Außer dem speziellen wertvollen Effekt, der mit Glyoxal erzielt wird, wird im Vergleich zu den bisher verwendeten Mitteln zur Bildung von Kieselerdegele mit diesem Reagens die Gelherstellung in hohem Maße vereinfacht. Die bisherigen Verfahren verlangen hinsichtlich der Konzentrationen, der Zugabefolge und der Zusatzgeschwindigkeit der Reagenzien, der Rührgeschwindigkeit, der Temperatur und der Mengenverhältnisse sehr genau geregelte Bedingungen. Außerdem müssen die zu verwendeten Reagenzien ständig überprüft werden, um bei der Herstellung Schwierigkeiten zu vermeiden.

Es wurde weiter gefunden, daß die Massen für die verschiedensten Zwecke geeignet sind: zum Überziehen, insbesondere von Papier, zum Bedecken des Erdbodens u. dgl., ferner als Zemente, mit denen z. B. sandige oder poröse Böden gefestigt oder wasserfest gemacht werden sollen, um daraus Gußkerne u. dgl. herzustellen, als Adsorptions- oder Absorptionsmassen, die z. B. zum Aufsaugen von Flüssigkeiten, Gasen oder Dämpfen bestimmt sind; als Füllstoffe oder Versteifungsmittel, die z. B. in eine Papierwanne gebracht oder einem Kautschuklatex einverleibt werden können, als Füll- oder Bindemittel, z. B. zum Binden, Verkitten oder Zusammenbacken von Stoffen.

Wird z. B. eine wäßrige Lösung eines Alkalimetallsilicates, der Glyoxal zugesetzt worden ist, homogen in einen sandigen Boden eingebracht, so bildet sich in diesem Boden das Gel, wodurch ein gefestigter, sehr harter Boden entsteht, auf dem Gebäude errichtet werden können.

Auch durchlässige Böden können auf diese Weise behandelt werden, um auf diesem Grund Gebäude, Dämme, Fluttore od. dgl. errichten zu können.

Wird andererseits eine wäßrige Lösung eines Alkalimetallsilicates, der Glyoxal und eventuell ein Füllstoff, wie Kreide, zugesetzt worden ist, über einen Boden gegossen, ohne daß die Oberfläche desselben vorbehandelt worden ist, so führt die Gelbildung zu einer sehr raschen Erhärtung und damit zur Bildung einer Bodendecke von sehr zufriedenstellender mechanischer Festigkeit.

In den folgenden Beispielen sind alle Teilangaben Gewichtsangaben, soweit nicht anders vermerkt.

#### Beispiel 1

In 10 Teile einer handelsüblichen wäßrigen Natriumsilicatlösung einer Konzentration von 36° Bé ( $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 3,4$ ) wurde ein Teil einer 30%igen handelsüblichen neutralen Glyoxallösung gegossen. Es entsteht eine homogene Lösung, die nach etwa einer halben Stunde ein Gel zurückließ, daß immer härter wurde und schließlich nach etwa 1½ Stunden deutlich die Merkmale eines Zementes annahm. Der Zement änderte sich noch weiter im Laufe der Zeit und wurde nach etwa 2 Tagen in Wasser gänzlich unlöslich. Während des letzten Stadiums der Zementbildung floß eine kaustische Flüssigkeit aus.

War die als Ausgangsmaterial verwendete Silicatlösung verdünnt, z. B. mit 10% Wasser, blieben aber alle anderen Bedingungen unverändert, so war die Erhärtungsgeschwindigkeit des Zementes langsamer, doch waren die Eigenschaften des Endproduktes im wesentlichen die gleichen. Mit zunehmender Erhöhung der Wassermenge verliert die entstandene siliciumhaltige Masse allmählich die Eigenschaften eines Zementes. In der Praxis sollten nicht mehr als 100 Gewichtsteile Wasser je 100 Teile der Silicatlösung von 36° Bé verwendet werden.

Durch den Zusatz von Füllstoffen, wie Kreide, zu dem Silicat-Glyoxal-Lösungsgemisch wird die Erhärtungsgeschwindigkeit nicht verändert, doch wurde durch die Einverleibung weiterer Zusatzmittel, wie Kaolin oder Kartoffelstärke, die Erhärtungsgeschwindigkeit je nach der zugefügten Menge des Zusatzmittels erhöht.

#### Beispiel 2

Eine wäßrige salzsaure Glyoxallösung wurde mit einer wäßrigen Alkalisilicatlösung einer Konzentration von etwa 36° Bé vermischt unter Anwendung solcher Mengenverhältnisse und Konzentrationen, daß Kieselsäure-Glyoxal-Hydrosol der folgenden Zusammensetzung erhalten wurden:

Konzentration an $\text{SiO}_2$	3 bis 15%
Konzentration an Glyoxal (100%)	0,1 bis 2 Gewichtsteile pro Gewichtsteil $\text{SiO}_2$
pH-Wert	4 bis 4,5
Beständigkeitsdauer des Hydrosols	10 bis 72 Stunden

In ein derartiges Hydrosol wurde ein Blatt Gelatine, ein Blatt Polyvinylalkohol, ein Blatt Papier bzw. ein Band aus zellstoffhaltigem Gewebe getaucht. Auf der Oberfläche dieser Materialien bildete sich ein Silikagel, das erhärtete und so einen Überzug bildete.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung siliciumhaltiger, sich in ein erhärtbares Gel umwandelnder Hydrosol, **dadurch gekennzeichnet**, daß alkalische Silicate in wäßrigem Medium mit Glyoxal behandelt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Natriumsilicat in Form einer mehr oder weniger konzentrierten wäßrigen Lösung, deren Wassergehalt nicht mehr als etwa

15 bis 20% über dem der handelsüblichen Lösung mit einer Konzentration von 36° Bé liegt, mit Glyoxal behandelt wird.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Glyoxal in 5 Form einer wäßrigen, neutralen, z. B. 30%igen Lösung, vorzugsweise in einer Menge von etwa 5 bis 20 Gewichtsteilen dieser Lösung je 100 Gewichtsteile handelsüblicher Natriumsilicatlösung von 36° Bé verwendet wird. 10

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Anwesenheit von Kaolin oder Kartoffelstärke vorgenommen wird.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß den Reaktionsteilnehmern inerte oder die Reaktion beschleunigende Zusatzstoffe zugefügt werden. 15

6. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von beständigen Silikahydrosolen, dadurch gekennzeichnet, daß das Glyoxal und eine wäßrige 20

Säurelösung gemischt werden und eine wäßrige Lösung von alkalischem Silicat in diese saure Glyoxallösung eingebracht wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Mengenverhältnisse so eingestellt werden, daß ein leicht saures Hydrosol entsteht, dessen  $p_H$ -Bereich sich gegebenenfalls dem Neutralpunkt nähert.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umwandlung des Kieselsäure-Glyoxal-Hydrosols in ein härtpbares Gel durch die Einwirkung von makromolekularen Zusammensetzungen hervorruft, die im Molekül funktionelle, mit Glyoxal reagierende Gruppen, insbesondere  $NH_2$ - oder  $OH$ -Gruppen, enthalten.

9. Verwendung der gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 erzeugten Hydrosole als Verputz- oder Verkleidungsmaterial, Zement, adsorbierende oder absorbierende Massen, Verstärkungs- oder Versteifungsmittel, Füll- oder Verbindungstoffe.